



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05085716 A**(43) Date of publication of application: **06 . 04 . 93**(51) Int. Cl. **C01B 33/14**(21) Application number: **03273262**(22) Date of filing: **25 . 09 . 91**(71) Applicant: **CATALYSTS & CHEM IND CO LTD**(72) Inventor:
**OKUBO TSUNEO
KOMATSU MICHIO
HIRAI MASABUMI**(54) **SILICA SOL**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a silica sol showing an opal-like iridescent color.**CONSTITUTION:** This silica sol features in using water or water-org. solvent as a disperse medium and having $\leq 560 \mu\text{S/cm}$ electric conductivity. It is preferable that the average particle size of silica particles in the silica sol is $\leq 0.55 \mu\text{m}$, further the particle size of silica particles shows $\leq 15\%$ variation

coeff. (CV value) defined by the following formula.
 $CV = (\sigma/D) \times 100[\%]$, wherein σ is the standard deviation and D is the average particle size. The structure of this silica sol is similar to an aggregation of fine crystals (crystallite), and thereby, a similar phenomenon to the phenomenon so called as iridescent color which is specified to opal is caused. This phenomenon disappears when vibration is given to the silica sol, however, when the silica sol is left to stand, the color developing phenomenon again appears in a short time.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-85716

(43)公開日 平成5年(1993)4月6日

(51)Int.Cl.⁴

C 0 1 B 33/14

識別記号

庁内整理番号

6971-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-273262

(22)出願日 平成3年(1991)9月25日

(71)出願人 000190024

触媒化成工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番2号

(72)発明者 大久保 恒夫

京都府宇治市羽戸山3-1-112

(72)発明者 小松 通郎

福岡県北九州市若松区北浜町13-2 触媒
化成工業株式会社若松工場内

(72)発明者 平井 正文

福岡県北九州市若松区北浜町13-2 触媒
化成工業株式会社若松工場内

(74)代理人 弁理士 石田 政久

(54)【発明の名称】 シリカゾル

(57)【要約】

【目的】 オパール様の遊色を呈するシリカゾルを提供する。

【構成】 水または水-有機溶媒を分散媒とするシリカゾルであって、その電気伝導度が $560\mu S/cm$ 以下であることを特徴とする。このシリカゾル中のシリカ粒子の平均粒径は $0.55\mu m$ 以下であることが好ましく、更に、シリカ粒子の粒径は、次式で示される変動係数(CV値)が15%以下であることが好ましい。

$$CV = (\sigma/D) \times 100 [\%]$$

ただし、上式において、 σ ：標準偏差、D：平均粒径である。シリカゾルの構造が微結晶(クリスタリット)の集合体に似た構造をとり、このために、オパールに固有の遊色と呼ばれる現象に酷似した現象が発現する。この遊色現象は、シリカゾルに振動が与えられると消滅する。しかし、シリカゾルを静置すれば、短時間で再び遊色現象が現れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気伝導度が $560\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることを特徴とする、水または水-有機溶媒を分散媒とするシリカゾル。

【請求項2】 シリカ粒子の平均粒径が $0.55\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、粒径の変動係数が15%以下である請求項1記載のシリカゾル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はオパール様の遊色を呈するシリカゾルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】特公平1-23411号公報には、光彩色を呈する透明で、かつ、安定なシリカ質ゾルの製造法が開示されている。この製造法によれば、 $0.2\sim 1\mu\text{m}$ の粒径で、粒径が揃った無定形シリカ球を用いてチンダル散光を呈するアルコール類分散液を作り、このアルコール類分散媒を無極性溶媒で置換することにより前記シリカ質ゾルを製造するものである。更に、同公報は光彩色を呈する原理に関して、粒子が溶媒中で面心立方配列をとり、配列面の重なりの間隔が光の波長程度に小さいため、その面に対してある角度で入射した白色光は分光され、特定方向に特定の波長の光が回折する結果、特定の単色光が見られ、目の位置を変えることにより、その色が連続的に変化する旨説明する。

【0003】

【発明の目的】本発明は、前記光彩色を呈するシリカゾルではなく、全く新しいオパール様の遊色を呈するシリカゾルを提供することを目的とする。

【0004】

【発明の構成】本発明に係るシリカゾルは、水または水-有機溶媒を分散媒とするシリカゾルであって、その電気伝導度が $560\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることを特徴とする。また、このシリカゾル中のシリカ粒子の平均粒径は $0.55\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、更に、該シリカ粒子の粒径の変動係数が15%以下であることが好ましい。

【0005】

【発明の具体的な説明】本発明のシリカゾルは、粉末、ゾルなど種々のシリカゾルの出発原料から製造することができるが、なかでも、水分散シリカゾル、シリカオルガノゾルなどのシリカ粒子分散ゾルが好適である。

【0006】本発明では、まず、シリカ粒子分散ゾル中から夾雑イオン（陽イオン、陰イオン）を取り除き、高度に脱イオン化して、シリカゾルを安定化させることが必要である。コロイド中の夾雑イオンを高度に脱イオン化することにより、シリカ粒子表面の電気二重層が膨張し、粒子間に相互反発力が作用する結果、コロイド粒子の分散状態が安定化する。

【0007】脱イオン化は、シリカ粒子分散ゾルを陽イ

オン交換樹脂および陰イオン交換樹脂でイオン交換処理することにより夾雑イオンを除去することができる。具体的な処理方法としては、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を充填したカラムにゾルを通したり、あるいは、ゾル中にイオン交換樹脂を混合して攪拌した後、同樹脂を分離するなどの適宜の方法を採用する。脱イオン化の程度は電気伝導度を測定することによって確認することができ、シリカゾルの電気伝導度を $560\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下とすることが必要である。

【0008】一般に、シリカゾルは低pH域では表面のOH基が解離しておらず不安定であり、高pH域において安定なシリカゾルとなる。従って、前記特公平1-23411号公報では、アルカリ側において無極性溶媒中でシリカ質ゾルの安定化を図っている。これに対し、本発明は前記の如く、シリカゾルを高度に脱イオン化することにより、シリカゾルを安定化させるものである。

【0009】脱イオン化により、シリカ粒子分散液の構造が微結晶（クリスタリット）の集合体に似た構造をとり、このために、オパールに固有の遊色と呼ばれる現象に酷似した現象が発現する。オパールにおける遊色とは、鉱物の内部または表面において虹色が観察される現象をいい、これは主として鉱物の内部で、面に平行なくつかのへき開が生じ、その面で反射した光が互いに干渉し合うことにより生じるものである。

【0010】本発明のシリカゾルに白色光が入射すると、前記の微結晶類似構造の面により光が分光され、特定方向に特定波長の光が回折されて単色光が観察される。本発明のゾルは微結晶間の粒界と同様な不連続面が存在するので、個々の微結晶類似構造面での回折光が異なり、種々の色の光彩が観察され、オパールに似た光学現象が現れる。また、この微結晶類似構造の大きさ、即ち、遊色の大きさはシリカ粒子の大きさ、濃度、夾雑イオン濃度などによって変化するが、約7nm以下、通常は約3~6nmである。

【0011】本発明の遊色現象は、シリカゾルに振動が与えられると消滅する。しかし、シリカゾルを静置すれば、短時間で再び遊色現象が現れる。また、静置状態において、前記遊色現象は、シリカゾルの性状によっては、連続的に発現する場合と、光彩が明滅する場合がある。即ち、シリカ粒子間の相互反発力が弱い領域、具体的には粒子濃度が低いまたは所定量の塩を含む水-有機溶媒の混合溶媒系などでは光彩が明滅する場合がある。

【0012】脱イオン化したシリカゾルの分散媒には、水、または、水とメタノール、エタノール等のアルコール、エチレングリコール等の有機溶媒の1種または2種以上の混合溶媒を用いることができる。

【0013】シリカゾル中のシリカ粒子の濃度は、0.01~20容量%の範囲が好ましい。0.01容量%より低いと、粒子間距離が長くなり相互反発力が作用しな

くなる。また、20容量%より高くなると、相互反発力が強くなり過ぎ、分散液の構造が見かけ上均一な相となり遊色現象が発現しなくなる。シリカ粒子の平均粒径は0.55 μ m以下、特に、0.045~0.55 μ mの範囲が好ましい。0.55 μ mより大きいと遊色現象が目視できず、また、時間の経過によりシリカ粒子が沈降し易く、安定なシリカゾルが得られにくい。他方、0.045 μ mより小さいと、明瞭な遊色が発現しない。

【0014】シリカ粒子の粒径は、均一であることが望ましく、次式で示される変動係数(CV値)が15%以下であることが好ましい。

$$CV = (\sigma / D) \times 100 (\%)$$

ただし、上式において、 σ ：標準偏差、D：平均粒径である。更に、個々のシリカ粒子は単分散しており、凝集粒子の割合は全粒子数の10%以下であることが好ましい。

【0015】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

平均粒径0.04 μ mのシリカ粒子分散ゾル(触媒化成工業(株)製、カタロイドSI-45P、シリカ濃度40重量%)600gおよび水ガラス64gを純水2330gに希釈して、シード粒子分散液を調製した。この分散液を98℃に加熱し、この濃度を保持しながらケイ酸液(シリカ濃度4重量%)を22g/hrで約9時間添加した。添加終了後、この温度で1時間熟成した後冷却し、限外濾過膜によりSiO₂濃度10重量%に濃縮し、更に、エバポレーターで20重量%まで濃縮して、平均粒径0.06 μ m、CV値6.5%、凝集率1.6%のシリカ粒子が単分散されたシリカゾルを得た。

【0016】このゾルの1部を採り、陽イオン交換樹脂を加えて攪拌し、pHが3以下になった後樹脂を濾別し、次いで陰イオン交換樹脂を加えて攪拌した。pHが7になった後、樹脂を濾別し、再び陽イオン交換樹脂を加えてpHを2.8とした。これを80℃で10時間熟成した後冷却し、樹脂を濾別した。このゾルを純水で希釈してシリカ濃度0.86容量%にすると、遊色を発するゾルになった。この遊色はゾルに振動を与えると消えるが、静置するとすぐ遊色が発現した。

【0017】実施例2

平均粒径0.10 μ mのシリカ粒子分散ゾル(触媒化成工業(株)製、カタロイドSI-100P)を実施例1と同様にイオン交換樹脂で処理した。熟成条件を90℃、8時間とした以外は実施例1と同様に純水で希釈すると、同様の遊色が発現した。

【0018】実施例3

実施例2において、シリカ濃度を6.82容量%にしたところ遊色が発現した。このゾルの遊色は、振動に影響されず、常に遊色を保っていた。

【0019】実施例4

平均粒径0.08 μ mのシリカ粒子分散ゾル(触媒化成工業(株)製、カタロイドSI-80P)100gに陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の混合物約30ccを加えた後、80℃で10時間熟成した。これを冷却した後、樹脂を濾別することなく純水で希釈し、シリカ濃度0.86容量%にしたところ、実施例1と同様の遊色が発現した。

【0020】実施例5

エチルアルコール1000g、水43gおよび28%アンモニア水357gとからなる混合溶液に、平均粒径0.08 μ mの球状シリカ215gを分散させて、シード粒子分散液を調製した。このシード粒子分散液をオートクレーブに入れ、120℃に加熱し、この温度を保ちながら、エチルアルコール/水/アンモニアの混合溶液(重量比：1.0/0.3/0.1)1952gおよびエチルシリケート(SiO₂として28重量%)369gを同時に添加した。全量添加後、150℃で1時間熟成した後、限外濾過膜によりSiO₂濃度10重量%に濃縮し、更に、エバポレーターで20重量%まで濃縮して、平均粒径0.11 μ m、CV値4.2%、凝集率0.2%のシリカ粒子が単分散されたシリカゾルを得た。

【0021】このシリカゾルの1部を採り、陽イオン交換樹脂を加えて攪拌し、pHが3.1になった後、この樹脂を濾別し、次いで、陰イオン交換樹脂を加えて攪拌し、pHが7.3になった後、樹脂を濾別した。上記のシリカゾル約100ccをビーカーに採り、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の混合物を約10cc加え、蒸留水を加えてシリカ濃度を0.23容量%に調節すると、遊色が明滅するゾルが得られた。このゾルに振動を与えると前記遊色は消えるが、静置すれば又すぐにもとの明滅するゾルに戻った。

【0022】実施例6

実施例5において、陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂で処理したシリカゾルにさらに陽イオン交換樹脂を加えてpH2.8とした。これを90℃で、8時間熟成した後冷却した。このゾルをビーカーに採り、純水でシリカ濃度4.35容量%に希釈すると、遊色が明滅するゾルが得られた。この遊色は振動を与えると消えるが静置するとすぐに明滅する遊色が現れた。

【0023】実施例7

実施例5で得たイオン交換樹脂処理前のシリカゾルに陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の混合物を加え110℃、1時間熟成した後冷却し、室温で樹脂の入ったまま3週間放置した後、樹脂を濾別し、更に、蒸留水を加えシリカ濃度を4.65容量%にすると、遊色が明滅するゾルが得られた。

【0024】実施例8

実施例7と同様の樹脂を濾別した後のゾルに、NaCl

を含む蒸留水を加えシリカ濃度8.41容量%、食塩濃度 2.5×10^{-3} モル/リットルにすると、遊色が明滅するゾルが得られた。

【0025】実施例9

実施例5において、イオン交換樹脂で処理した後のシリカゾルに、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の混合物を加え、同時に、精製エタノールおよび純水を加えて、シリカ濃度0.73容量%、エタノール濃度30容量%の水/エタノール混合溶媒のゾルにしたところ、明滅する遊色が発現した。

【0026】実施例10

実施例9において、エタノール60容量%、シリカ濃度1.31容量%にしたところ、明滅する遊色が発現した。

【0027】実施例11

実施例9において、エタノール60容量%、シリカ濃度3.77容量%にしたところ、明滅する遊色が発現した。

【0028】実施例12

実施例9においてエチレングリコール30容量%、シリカ濃度0.55容量%にしたところ、明滅する遊色が発現した。

【0029】実施例13

実施例9においてエチレングリコール60容量%、シリカ濃度1.02容量%にしたところ、明滅する遊色が発現した。

【0030】実施例14

平均粒径0.08 μ mのシリカ粒子分散ゾル（触媒化成工業（株）製、カタロイドSI-80P）を実施例5と同様の方法でイオン交換樹脂で処理した後、精製エタノールおよび純水を加え、さらに陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の混合物を加えて、シリカ濃度0.73容量%、エタノール濃度30容量%の水/エタノール混合溶媒のゾルにしたところ、明滅する遊色が発現した。

【0031】実施例15

平均粒径0.20 μ mのシリカ粒子分散ゾル（触媒化成工業（株）製、カタロイドSI-200P）を実施例14と同様にしてシリカ濃度0.73容量%、エタノール濃度30容量%、の水/エタノール混合溶媒のゾルにしたところ、明滅する遊色が発現した。

【0032】実施例16

平均粒径0.08 μ mのシリカ粒子分散ゾル（触媒化成工業（株）製、カタロイドSI-80P）を実施例14と同様にしてシリカ濃度1.74容量%、溶媒濃度がエタノール30容量%、エチレングリコール30容量%、の水/エタノール/エチレングリコールの混合溶媒のゾル

＊ルにしたところ、明滅する遊色が発現した。

【0033】実施例17

実施例5で得たイオン交換樹脂で処理した後のゾルに蒸留水を加え、シリカ濃度を6.5容量%としたところ、遊色を発するゾルが得られたが明滅はしなかった。

【0034】実施例18

実施例17においてシリカ濃度を17容量%とした後、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の混合物を加えたところ、遊色を発するゾルが得られたが明滅はしなかった。

【0035】実施例19

平均粒径0.16 μ mのシリカ粒子分散ゾル（触媒化成工業（株）製、カタロイドSI-160P）に陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の混合物を加え110℃、1時間熟成した後冷却し、室温で樹脂の入ったまま2週間放置した後、樹脂を濾別し、更に、蒸留水を加えシリカ濃度を0.06容量%にしたところ、遊色が明滅するゾルが得られた。

【0036】比較例1

平均粒径0.10 μ mのシリカ粒子分散ゾル（触媒化成工業（株）製、カタロイドSI-100P）をビーカーに採り、これを蒸留水でシリカ濃度0.86容量%に希釈して攪拌したが、白濁しただけのゾルになり、遊色は発現しなかった。

【0037】比較例2

平均粒径0.04 μ mのシリカ粒子分散ゾル（触媒化成工業（株）製、カタロイドSI-45P）を実施例5と同様にして脱イオン後、精製エタノールを加え、シリカ濃度0.73容量%、エタノール30容量%の水/エタノール溶媒のゾルにした。透明なゾルが得られたが、遊色は発現しなかった。

【0038】比較例3

平均粒径0.60 μ mのシリカ粒子分散ゾル（触媒化成工業（株）製、カタロイドSI-600P）を実施例5と同様にして脱イオン後、精製エタノールを加え、シリカ濃度0.73容量%、エタノール30容量%の水/エタノール溶媒のゾルにした。白濁したゾルが得られたが、遊色は発現しなかった。

【0039】以上の実施例および比較例をシリカゾルの電気伝導度と共に、表1にまとめて示す。電気伝導度は伝導度計（東亜電波工業（株）製、CM-11P）により測定した。なお、遊色の観察の欄において、○は遊色が発現したこと、☆は遊色が明滅したこと、×は遊色が発現しなかったことをそれぞれ示す。

【0040】

【表1】

	シリカ粒子			シリカ 濃度 (容量%)	電気 伝導度 (μ S/cm)	溶媒	遊色の 観察
	平均粒径	C V	凝集率				
	(μ m)	(%)	(%)				
実施例1	0.06	6.5	1.6	0.86	4.8	水	○

	7						8
実施例2	0.10	4.9	2.0	0.91	5.7	水	○
実施例3	0.10	4.9	2.0	6.82	63.5	水	○
実施例4	0.08	6.0	1.8	0.86	3.2	水	○
実施例5	0.11	4.2	0.2	0.23	1.2	水	☆
実施例6	0.11	4.2	0.2	4.35	16.3	水	☆
実施例7	0.11	4.2	0.2	4.65	14.2	水	☆
実施例8	0.11	4.2	0.2	8.41	28.9	水	☆
実施例9	0.11	4.2	0.2	0.73	1.0	水/Et	☆
実施例10	0.11	4.2	0.2	1.31	1.1	水/Et	☆
実施例11	0.11	4.2	0.2	3.77	3.1	水/Et	☆
実施例12	0.11	4.2	0.2	0.55	0.9	水/Eq	☆
実施例13	0.11	4.2	0.2	1.02	1.1	水/Eq	☆
実施例14	0.08	6.0	1.8	0.73	1.0	水/Et	☆
実施例15	0.20	5.0	2.0	0.73	1.0	水/Et	☆
実施例16	0.08	6.0	1.8	1.74	1.2	水/Et/Eq	☆
実施例17	0.11	4.2	0.2	6.50	15.6	水	○
実施例18	0.11	4.2	0.2	17.00	71.3	水	○
実施例19	0.16	10.0	3.0	0.06	0.6	水	☆
比較例1	0.10	4.9	2.0	0.86	1×10 ³	水	×
比較例2	0.04	5.6	2.0	0.73	1.8	水/Et	×
比較例3	0.60	8.2	2.2	0.73	1.3	水/Et	×

注) Et: エタノール、Eq: エチレングリコール

【0041】

【発明の効果】本発明のシリカゾルは、全く新しいオパール様の遊色を呈するシリカゾルであり、その光彩が美しく特異的である。また、このオパール様の遊色は光学的に安定しているだけでなく、シリカゾル自体も化学的

安定性が高い。従って、このシリカゾルは、化粧水などの化粧品配合剤、塗料、染料、顔料用の添加剤、表示装置用ディスプレイ、各種内装材、外装材の添加材として利用可能である。